



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of:

Nobuharu SHIINA

Appln. No.: 09/942,992

Group Art Unit: Unknown

#4

Confirmation No.: Unknown

Examiner: Unknown

Filed: August 31, 2001

For: RUBBER COMPOSITION AND HEAVY DUTY PNEUMATIC TIRE USING THE  
RUBBER COMPOSITION

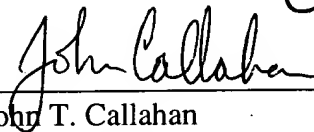
SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to  
priority was made under 35 U.S.C. § 119. **The Examiner is respectfully requested to  
acknowledge receipt of said priority document.**

Respectfully submitted,



John T. Callahan  
Registration No. 32,607

SUGHRUE MION, PLLC  
2100 Pennsylvania Avenue, N.W.  
Washington, D.C. 20037-3213  
Telephone: (202) 293-7060  
Facsimile: (202) 293-7860

Enclosures: Japan 2000-265192

Date: December 14, 2001



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 9月 1日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-265192

出 願 人

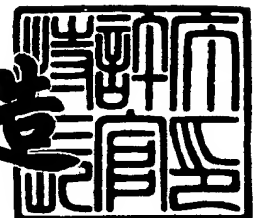
Applicant(s):

株式会社ブリヂストン

2001年11月26日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3102590

【書類名】 特許願

【整理番号】 P20573S120

【提出日】 平成12年 9月 1日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 15/00

【発明の名称】 ゴム組成物及びそれを用いた重荷重用空気入りタイヤ

【請求項の数】 7

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1 株式会社ブリヂストン技術センター内

    【氏名】 椎名 信治

【特許出願人】

    【識別番号】 000005278

    【氏名又は名称】 株式会社ブリヂストン

【代理人】

    【識別番号】 100078732

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 大谷 保

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 003171

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 9700653

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ゴム組成物及びそれを用いた重荷重用空気入りタイヤ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) (イ) 溶液重合により得られ、かつ分子鎖の少なくとも一方の末端にスズ原子を導入した変性スチレンーブタジエン共重合体ゴム 1 5 ～ 5 5 重量%と、(ロ) 天然ゴム及び／又はイソプレン合成ゴム 4 5 ～ 8 5 重量%と、(ハ) 他の共役ジエン系ゴム 0 ～ 4 0 重量%とからなるゴム成分、及び (B) ヒドラジド化合物を含むことを特徴とするゴム組成物。

【請求項 2】 (A) 成分が、(イ) 成分 1 5 ～ 5 5 重量%と、(ロ) 成分 8 5 ～ 4 5 重量%とからなるものである請求項 1 記載のゴム組成物。

【請求項 3】 (A) (イ) 成分の変性スチレンーブタジエン共重合体ゴムが、重合開始剤として有機リチウム化合物を用い、溶液重合で得られたスチレンーブタジエン共重合体を変性したものである請求項 1 又は 2 記載のゴム組成物。

【請求項 4】 (B) 成分のヒドラジド化合物が、ナフトエ酸ヒドラジド類及び／又はサリチル酸ヒドラジド類である請求項 1, 2 又は 3 記載のゴム組成物。

【請求項 5】 (A) 成分 1 0 0 重量部当たり、(B) 成分 0. 0 5 ～ 5 重量部を含む請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項 6】 さらに (C) カーボンブラックを、(A) 成分 1 0 0 重量部当たり、2 0 ～ 7 0 重量部の割合で含む請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項 7】 請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載のゴム組成物をトレッドゴムとして用いたことを特徴とする重荷重用空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ゴム組成物及びそれを用いた重荷重用空気入りタイヤに関する。さらに詳しくは、本発明は、耐摩耗性、抗破壊性及び発熱性能を向上させてなる、特に重荷重用空気入りタイヤのトレッドゴムなどとして好適なゴム組成物、及び

該組成物をトレッドゴムとして用いてなる重荷重用空気入りタイヤに関するものである。

### 【0002】

#### 【従来の技術】

トラックやバスなどに用いられる重荷重用空気入りタイヤにおいて、耐摩耗性を向上させ、タイヤの寿命を長くするには、トレッドの剛性を向上させると共に、外傷による寿命の低下を抑制することと、走行により繰り返し加わる歪によるトレッドゴムの温度上昇を抑制することが重要である。

従来、タイヤの寿命を長くするためには、例えばカーボンブラックの充填量の増加、樹脂の添加量の増加、硫黄などの加硫剤や加硫促進剤の増量などの処置がとられている。しかしながら、カーボンブラックの充填量を増加すると、耐摩耗性は向上するものの、発熱性能及び抗破壊性が悪化するのを免れない。また、硫黄などの加硫剤や加硫促進剤の増量は、発熱性能や耐摩耗性はあまり変わらず、むしろ抗破壊性が低下し、樹脂の添加量の増加は、抗破壊性は向上するものの、耐摩耗性及び発熱性能が低下する。さらに、高温時の最大伸びに強い天然ゴムに、低変形での硬さの高いSBRをブレンドすると、耐摩耗性及び抗破壊性は向上するが、発熱性能が問題となることが知られている。

### 【0003】

また、重荷重用空気入りタイヤのトレッドゴムには、耐摩耗性と発熱性能を高いレベルでバランスさせるために、一般に、天然ゴムなどのイソプレン系ゴムをベースとし、補強用充填材としてカーボンブラック／シリカ併用系を配合することが行われている。

しかしながら、ゴム成分としてイソプレン系ゴムを主体とするものは、過加硫による加硫戻りに起因して弾性率が低下し、発熱性能が悪化しやすく、特にタイヤハンプトータルゲージが50mm以上の大型サイズのタイヤにおいては、発熱性能が悪化すると共に、耐摩耗性も低下するなど、好ましくない事態を招来する。

また、重荷重用タイヤの発熱性能を改良するために、前記配合において、さらに5-ニトロソー8-ヒドロキシキノリンに代表される低ロス剤（低発熱性付与

剤)を加えることがよく行われている。しかしながら従来の低ロス剤では、加硫度依存性を有し、特に大型サイズのタイヤなどにおいては、発生する過加硫によって、弾性率が低下し、発熱性能の改良効果が十分に発揮されにくいという問題があった。

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような状況下で、耐摩耗性、抗破壊性及び発熱性能を向上させてなる、特に重荷重用空気入りタイヤのトレッドゴムなどとして好適なゴム組成物、及び該組成物をトレッドゴムに用いてなる重荷重用空気入りタイヤを提供することを目的とするものである。

#### 【0005】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者は、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、溶液重合により得られ、かつ末端にスズ原子が導入された変性スチレンーブタジエン共重合体ゴムと、天然ゴムやイソプレン合成ゴムを必須成分として所定の割合で含有するゴム成分、及びヒドラジド化合物を含むゴム組成物が、その目的に適合し得ることを見出した。

本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、(A)(イ)溶液重合により得られ、かつ分子鎖の少なくとも一方の末端にスズ原子が導入された変性スチレンーブタジエン共重合体ゴム15～55重量%と、(ロ)天然ゴム及び／又はイソプレン合成ゴム45～85重量%と、(ハ)他の共役ジエン系ゴム0～40重量%とからなるゴム成分、及び(B)ヒドラジド化合物を含むことを特徴とするゴム組成物を提供するものである。

また、本発明は、上記ゴム組成物をトレッドゴムとして用いたことを特徴とする重荷重用空気入りタイヤをも提供するものである。

#### 【0006】

##### 【発明の実施の形態】

本発明のゴム組成物においては、(A)成分であるゴム成分として、(イ)変

性スチレンーブタジエン共重合体ゴム、(ロ)天然ゴム及び／又はイソプレン合成ゴム及び所望により用いられる(ハ)他の共役ジエン系ゴムからなるものが用いられる。

上記(イ)成分の変性スチレンーブタジエン共重合体ゴムは、溶液重合により得られ、かつ分子鎖の少なくとも一方の末端にスズ原子を導入し、変性したものである。

このような変性スチレンーブタジエン共重合体ゴムは、例えば以下に示す方法により製造することができる。

まず、原料として1, 3-ブタジエン及びスチレンを用い、好ましくは有機リチウム化合物を重合開始剤とし、溶液重合(アニオン重合)させることにより、一方の末端が重合活性末端であるスチレンーブタジエン共重合体を得たのち、スズ化合物で変性することにより、所望の変性スチレンーブタジエン共重合体ゴムが得られる。

#### 【0007】

重合開始剤の有機リチウム化合物としては、ヒドロカルビルリチウム及びリチウムアミド化合物が好ましく用いられ、前者のヒドロカルビルリチウムを用いる場合には、一方の末端に水素原子を有し、かつ他方の末端が重合活性末端であるスチレンーブタジエン共重合体を得られる。また、後者のリチウムアミド化合物を用いる場合には、一方の末端に窒素含有基を有し、他方の末端が重合活性末端であるスチレンーブタジエン共重合体を得られる。

上記ヒドロカルビルリチウムとしては、炭素数2～20のヒドロカルビル基を有するものが好ましく、例えばエチルリチウム、n-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-オクチルリチウム、n-デシルリチウム、フェニルリチウム、2-ナフチルリチウム、2-ブチル-フェニルリチウム、4-フェニル-ブチルリチウム、シクロヘキシルリチウム、シクロペンチルリチウム、ジイソプロペニルベンゼンとブチルリチウムとの反応生成物などが挙げられるが、これらの中で、n-ブチルリチウムが好ましい。

#### 【0008】

一方、リチウムアミド化合物としては、例えばリチウムヘキサメチレンイミド、リチウムピロリジド、リチウムピペリジド、リチウムヘプタメチレンイミド、リチウムドデカメチレンイミド、リチウムジメチルアミド、リチウムジエチルアミド、リチウムジブチルアミド、リチウムジプロピルアミド、リチウムジヘプチルアミド、リチウムジヘキシルアミド、リチウムジオクチルアミド、リチウムジ-2-エチルヘキシルアミド、リチウムジデシルアミド、リチウム-N-メチルピペラジド、リチウムエチルプロピルアミド、リチウムエチルブチルアミド、リチウムメチルブチルアミド、リチウムエチルベンジルアミド、リチウムメチルフエネチルアミド等が挙げられる。これらの中で、リチウムヘキサメチレンイミド、リチウムピロリジド、リチウムピペリジド、リチウムヘプタメチレンイミド、リチウムドデカメチレンイミドなどの環状リチウムアミドが好ましく、特にリチウムヘキサメチレンイミド及びリチウムピロリジドが好適である。

## 【 0 0 0 9 】

前記有機リチウム化合物を重合開始剤として用い、アニオン重合によってスチレン-ブタジエン共重合体を製造する方法としては特に制限はなく、従来公知の方法を用いることができる。

具体的には、反応に不活性な有機溶剤、例えば脂肪族、脂環族、芳香族炭化水素化合物などの炭化水素系溶剤中において、スチレンと1, 3-ブタジエンを、前記有機リチウム化合物を重合開始剤として、所望により、用いられるランダムマイザーの存在下にアニオン重合させることにより、目的のスチレン-ブタジエン共重合体を得られる。

## 【 0 0 1 0 】

この重合反応における温度は、通常-80~150℃、好ましくは-20~100℃の範囲で選定される。重合反応は、発生圧力下で行うことができるが、通常は単量体を実質的に液相に保つ十分な圧力で操作することが望ましい。所望ならばより高い圧力を用いることができ、このような圧力は重合反応に関して不活性なガスで反応器を加圧する等の適当な方法で得られる。

このようにして得られた、一方の末端に水素原子又は窒素含有基を有し、かつ他方の末端が重合活性末端であるスチレン-ブタジエン共重合体の該重合活性末



端に、スズ化合物を反応させることにより、所望の変性スチレンーブタジエン共重合体ゴムが得られる。

上記スズ化合物としては、例えば四塩化スズ、トリブチルスズ、ジオクチルスズジクロリド、ジブチルスズジクロリド、塩化トリフェニルスズなどが挙げられる。

本発明のゴム組成物の（Ａ）成分においては、（ロ）成分として、天然ゴム及び／又はイソプレン合成ゴムが用いられるが、該イソプレン合成ゴムは、イソプレンモノマーの重合により得られたものであり、中でもシス１，４－結合が９８％前後のタイプは、天然ゴムに極めて類似の分子構造を有するため、天然ゴムに近い基本的な特性を有している。

#### 【００１１】

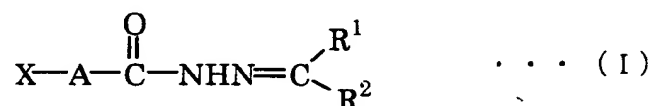
一方、所望により用いられる（ハ）成分の他の共役ジエン系ゴムとしては、例えばポリブタジエンゴム（ＢＲ）、未変性スチレンーブタジエンゴム（ＳＢＲ）、アクリロニトリルーブタジエンゴム（ＮＢＲ）、クロロプレンゴム（ＣＲ）、ブチルゴム（ＩＩＲ）などが挙げられ、これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明のゴム組成物においては、（Ａ）成分における各ゴム成分の含有割合は、（イ）成分が１５～５５重量％、（ロ）成分が４５～８５重量％及び（ハ）成分が０～４０重量％である。各ゴム成分の含有割合が、上記範囲を逸脱すると所望の物性を有するゴム組成物が得られない。特に該（Ａ）成分として、（イ）成分１５～５５重量％と、（ロ）成分８５～４５重量％とからなるものが、物性バランスの面から好適である。

本発明のゴム組成物において、（Ｂ）成分として用いられるヒドラジド化合物としては、例えば一般式（Ｉ）

#### 【００１２】

【化１】



## 【0013】

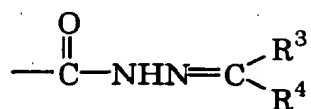
で表される化合物を挙げることができる。

前記一般式 (I) において、A はアリーレン基、二価のヒダントイン残基又は炭素数 1 ～ 18 の飽和若しくは不飽和の二価の鎖状炭化水素基を示す。なお、アリーレン基は、二価の芳香族性複素環式基を包含する。ここで、アリーレン基としては、フェニレン基又はナフチレン基が好ましく、そしてその環上には、低級アルキル基や低級アルコキシル基などの適当な置換基を有していてもよい。また、二価のヒダントイン残基は、その環上に、低級アルキル基や低級アルコキシル基などの適当な置換基を有していてもよい。炭素数 1 ～ 18 の飽和若しくは不飽和の二価の鎖状炭化水素基としては、炭素数 1 ～ 18 のアルキレン基、炭素数 2 ～ 18 のアルケニレン基が挙げられ、これらは直鎖状、分岐状のいずれであってもよい。このようなアルキレン基やアルケニレン基の例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基、デシレン基、ビニレン基、アリレン基、プロペニレン基、ブテニレン基、ヘキセニレン基、オクテニレン基、デセニレン基などが挙げられる。

X は水素原子、ヒドロキシル基、アミノ基又は式

## 【0014】

【化 2】



## 【0015】

で表される基を示す。

$\text{R}^1 \sim \text{R}^4$  は、それぞれ水素原子又は炭素数 1 ～ 18 のヒドロカルビル基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよく、また  $\text{R}^1$  と  $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  と  $\text{R}^4$  はたがいに結合して環構造を形成していてもよい。ここで、炭素数 1 ～ 18 のヒドロカルビル基としては、炭素数 1 ～ 18 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数 2 ～ 18 の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基、炭素数 3 ～ 18 のシクロアルキル基、炭素数 6 ～ 18 のアリール基及び炭素数 7 ～ 18 のアラルキ

ル基を挙げることができる。上記シクロアルキル基、アリール基及びアラルキル基の環上には、低級アルキル基や低級アルコキシル基アミノ基、アルキル置換アミノ基、ヒドロキシル基などの適当な置換基を有していてもよい。

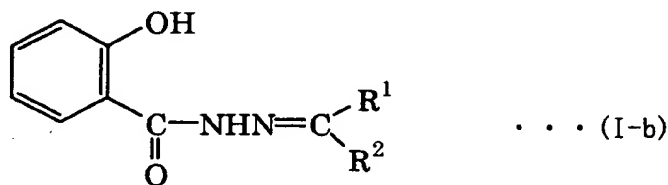
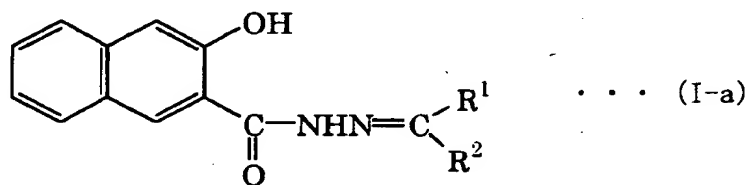
## 【0016】

上記アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基などが、アルケニル基の例としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、デセニル基などが、シクロアルキル基の例としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基などが、アリール基の例としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、メチルナフチル基などが、アラルキル基の例としては、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基などが挙げられる。

この一般式 (I) で表される化合物の中で、A がアリーレン基で、かつ X がヒドロキシル基であるものが好ましく、特に、一般式 (I-a) 及び一般式 (I-b)

## 【0017】

## 【化3】



## 【0018】

(式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は、前記と同じである。)

で表されるヒドラジド化合物が性能の点から好ましい。

上記一般式 (I) で表されるヒドラジド化合物の例としては、1-ヒドロキシ-N'-(1-メチルエチリデン)-2-ナフトエ酸ヒドラジド、1-ヒドロキシ-N'-(1-メチルプロピリデン)-2-ナフトエ酸ヒドラジド、1-ヒドロキシ-N'-(1-メチルブチリデン)-2-ナフトエ酸ヒドラジド、1-ヒドロキシ-N'-(1,3-ジメチルブチリデン)-2-ナフトエ酸ヒドラジド、1-ヒドロキシ-N'-(2,6-ジメチル-4-ヘプチリデン)-2-ナフトエ酸ヒドラジド、2-ヒドロキシ-N'-(1-メチルエチリデン)-3-ナフトエ酸ヒドラジド、2-ヒドロキシ-N'-(1-メチルプロピリデン)-3-ナフトエ酸ヒドラジド、2-ヒドロキシ-N'-(1-メチルブチリデン)-3-ナフトエ酸ヒドラジド、2-ヒドロキシ-N'-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-ナフトエ酸ヒドラジド、2-ヒドロキシ-N'-(2,6-ジメチル-4-ヘプチリデン)-3-ナフトエ酸ヒドラジド、イソフタル酸ジ(1-メチルエチリデン)ヒドラジド、イソフタル酸ジ(1-メチルプロピリデン)ヒドラジド、イソフタル酸ジ(1-メチルブチリデン)ヒドラジド、イソフタル酸ジ(1,3-ジメチルブチリデン)ヒドラジド、イソフタル酸ジ(2,6-ジメチル-4-ヘプチリデン)ヒドラジド、イソニコチン酸(1-メチルエチリデン)ヒドラジド、イソニコチン酸(1-メチルプロピリデン)ヒドラジド、イソニコチン酸(1-メチルブチリデン)ヒドラジド、イソニコチン酸(2,6-ジメチル-4-ヘプチリデン)ヒドラジド、イソニコチン酸(1,3-ジメチルブチリデン)ヒドラジド、N'-(1-メチルエチリデン)-サリチル酸ヒドラジド、N'-(1-メチルプロピリデン)-サリチル酸ヒドラジド、N'-(1-メチルブチリデン)-サリチル酸ヒドラジド、N'-(1,3-ジメチルブチリデン)-サリチル酸ヒドラジド、N'-(2,6-ジメチル-4-ヘプチリデン)-サリチル酸ヒドラジド、N'-(1-メチルエチリデン)安息香酸ヒドラジド、N'-(1-メチルプロピリデン)安息香酸ヒドラジド、N'-(1,3-ジメチルブチリデン)安息香酸ヒドラジド、N'-(ベンジリデン)安息香酸ヒドラジド、N'-(4-ジメチルアミノフェニルメチレン)安息香酸ヒドラジド、N'-(4-メトキシフェニルメチレン)安息香酸ヒドラジド、N'-(4-ヒドロキシフェニルメチレン)安息香酸ヒドラジド、N'-(1-フェニルエチリデ

ン)安息香酸ヒドラジド, N' - (ジフェニルメチレン)安息香酸ヒドラジド,  
 N' - (1 - (2, 4 - ジヒドロキシフェニル)ベンジリデン)安息香酸ヒドラ  
 ジド, N' - (1 - メチルエチリデン)1 - ナフトエ酸ヒドラジド, N' - (1  
 - メチルプロピリデン)1 - ナフトエ酸ヒドラジド, N' - (1, 3 - ジメチル  
 ブチリデン)1 - ナフトエ酸ヒドラジド, N' - (ベンジリデン)1 - ナフトエ  
 酸ヒドラジド, N' - (4 - ジメチルアミノフェニルメチレン)1 - ナフトエ酸  
 ヒドラジド, N' - (4 - メトキシフェニルメチレン)1 - ナフトエ酸ヒドラジ  
 ド, N' - (4 - ヒドロキシフェニルメチレン)1 - ナフトエ酸ヒドラジド, N  
 ' - (1 - フェニルエチリデン)1 - ナフトエ酸ヒドラジド, N' - (ジフェニ  
 ルメチレン)1 - ナフトエ酸ヒドラジド, N' - (1 - (2, 4 - ジヒドロキシ  
 フェニル)ベンジリデン)1 - ナフトエ酸ヒドラジド, N' - (1 - メチルエチ  
 リデン)2 - ナフトエ酸ヒドラジド, N' - (1 - メチルプロピリデン)2 - ナ  
 フトエ酸ヒドラジド, N' - (1, 3 - ジメチルブチリデン)2 - ナフトエ酸ヒ  
 ドラジド, N' - (ベンジリデン)2 - ナフトエ酸ヒドラジド, N' - (4 - ジ  
 メチルアミノフェニルメチレン)2 - ナフトエ酸ヒドラジド, N' - (4 - メト  
 キシフェニルメチレン)2 - ナフトエ酸ヒドラジド, N' - (4 - ヒドロキシフ  
 ェニルメチレン)2 - ナフトエ酸ヒドラジド, N' - (1 - フェニルエチリデン  
 )2 - ナフトエ酸ヒドラジド, N' - (ジフェニルメチレン)2 - ナフトエ酸ヒ  
 ドラジド, N' - (1 - (2, 4 - ヒドロキシフェニル)ベンジリデン)2 - ナ  
 フトエ酸ヒドラジド, N' - (1 - メチルエチリデン)プロピオン酸ヒドラジド  
 , N' - (1 - メチルプロピリデン)プロピオン酸ヒドラジド, N' - (1, 3  
 - ジメチルブチリデン)プロピオン酸ヒドラジド, N' - (ベンジリデン)プロ  
 ピオン酸ヒドラジド, N' - (4 - ジメチルアミノフェニルメチレン)プロピオ  
 ン酸ヒドラジド, N' - (4 - メトキシフェニルメチレン)プロピオン酸ヒドラ  
 ジド, N' - (4 - ヒドロキシフェニルメチレン)プロピオン酸ヒドラジド, N  
 ' - (1 - フェニルエチリデン)プロピオン酸ヒドラジド, N' - (ジフェニル  
 メチレン)プロピオン酸ヒドラジド, N' - (1 - (2, 4 - ヒドロキシフェニ  
 ル)ベンジリデン)プロピオン酸ヒドラジド, N' - (1 - メチルエチリデン  
 )2 - メチルプロピオン酸ヒドラジド, N' - (1 - メチルプロピリデン)2 -

メチルプロピオン酸ヒドラジド, N' - (1, 3-ジメチルブチリデン), 2-メチルプロピオン酸ヒドラジド, N' - (ベンジリデン) 2-メチルプロピオン酸ヒドラジド, N' - (4-ジメチルアミノフェニルメチレン) 2-メチルプロピオン酸ヒドラジド, N' - (4-メトキシフェニルメチレン) 2-メチルプロピオン酸ヒドラジド, N' - (4-ヒドロキシフェニルメチレン) 2-メチルプロピオン酸ヒドラジド, N' - (1-フェニルエチリデン) 2-メチルプロピオン酸ヒドラジド, N' - (ジフェニルメチレン) 2-メチルプロピオン酸ヒドラジド, N' - (1-(2, 4-ジヒドロキシフェニル)ベンジリデン) 2-メチルプロピオン酸ヒドラジド, N' - (1-メチルエチリデン) 2, 2-ジメチルプロピオン酸ヒドラジド, N' - (1-メチルプロピリデン) 2, 2-ジメチルプロピオン酸ヒドラジド, N' - (1, 3-ジメチルブチリデン) 2, 2-ジメチルプロピオン酸ヒドラジド, N' - (ベンジリデン) 2, 2-ジメチルプロピオン酸ヒドラジド, N' - (4-ジメチルアミノフェニルメチレン) 2, 2-ジメチルプロピオン酸ヒドラジド, N' - (4-メトキシフェニルメチレン) 2, 2-ジメチルプロピオン酸ヒドラジド, N' - (4-ヒドロキシフェニルメチレン) 2, 2-ジメチルプロピオン酸ヒドラジド, N' - (1-フェニルエチリデン) 2, 2-ジメチルプロピオン酸ヒドラジド, N' - (ジフェニルメチレン) 2, 2-ジメチルプロピオン酸ヒドラジド, N' - (1-(2, 4-ジヒドロキシフェニル)ベンジリデン) 2, 2-ジメチルプロピオン酸ヒドラジドなどを挙げる事ができる。

## 【0019】

これらの中で好ましいヒドラジド化合物は、1-ヒドロキシ-N' - (1-メチルエチリデン) - 2-ナフトエ酸ヒドラジド, 1-ヒドロキシ-N' - (1-メチルプロピリデン) - 2-ナフトエ酸ヒドラジド, 1-ヒドロキシ-N' - (1-メチルブチリデン) - 2-ナフトエ酸ヒドラジド, 1-ヒドロキシ-N' - (1, 3-ジメチルブチリデン) - 2-ナフトエ酸ヒドラジド, 1-ヒドロキシ-N' - (2, 6-ジメチル-4-ヘプチリデン) - 2-ナフトエ酸ヒドラジド, 2-ヒドロキシ-N' - (1-メチルエチリデン) - 3-ナフトエ酸ヒドラジド, 2-ヒドロキシ-N' - (1-メチルプロピリデン) - 3-ナフトエ酸ヒドラ

ジド, 2-ヒドロキシ-N'-(1-メチルブチリデン)-3-ナフトエ酸ヒドラジド, 2-ヒドロキシ-N'-(1, 3-ジメチルブチリデン)-3-ナフトエ酸ヒドラジド, 2-ヒドロキシ-N'-(2, 6-ジメチル-4-ヘプチリデン)-3-ナフトエ酸ヒドラジド, イソフタル酸ジ(1-メチルエチリデン)ヒドラジド, イソフタル酸ジ(1-メチルプロピリデン)ヒドラジド, イソフタル酸ジ(1-メチルブチリデン)ヒドラジド, イソフタル酸ジ(1, 3-ジメチルブチリデン)ヒドラジド, イソフタル酸ジ(2, 6-ジメチル-4-ヘプチリデン)ヒドラジド, イソニコチン酸(1-メチルエチリデン)ヒドラジド, イソニコチン酸(1-メチルプロピリデン)ヒドラジド, イソニコチン酸(1-メチルブチリデン)ヒドラジド, イソニコチン酸(2, 6-ジメチル-4-ヘプチリデン)ヒドラジド, イソニコチン酸(1, 3-ジメチルブチリデン)ヒドラジド, N'-(1-メチルエチリデン)-サリチル酸ヒドラジド, N'-(1-メチルプロピリデン)-サリチル酸ヒドラジド, N'-(1-メチルブチリデン)-サリチル酸ヒドラジド, N'-(1, 3-ジメチルブチリデン)-サリチル酸ヒドラジド, N'-(2, 6-ジメチル-4-ヘプチリデン)-サリチル酸ヒドラジドなどであり、特に好ましいヒドラジド化合物は、前記一般式(I-a)及び(I-b)で表される化合物、具体的には2-ヒドロキシ-N'-(1-メチルエチリデン)-3-ナフトエ酸ヒドラジド, 2-ヒドロキシ-N'-(1-メチルプロピリデン)-3-ナフトエ酸ヒドラジド, 2-ヒドロキシ-N'-(1-メチルブチリデン)-3-ナフトエ酸ヒドラジド, 2-ヒドロキシ-N'-(1, 3-ジメチルブチリデン)-3-ナフトエ酸ヒドラジド, 2-ヒドロキシ-N'-(2, 6-ジメチル-4-ヘプチリデン)-3-ナフトエ酸ヒドラジド, N'-(1-メチルエチリデン)-サリチル酸ヒドラジド, N'-(1-メチルプロピリデン)-サリチル酸ヒドラジド, N'-(1-メチルブチリデン)-サリチル酸ヒドラジド, N'-(1, 3-ジメチルブチリデン)-サリチル酸ヒドラジド, N'-(2, 6-ジメチル-4-ヘプチリデン)-サリチル酸ヒドラジドである。

## 【0020】

この(B)成分のヒドラジド化合物は、加硫戻りによる過加硫に起因する弾性

率の低下を抑え、発熱性能及び耐摩耗性の低下を抑制する作用を有している。

本発明においては、この（Ｂ）成分は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、その配合量は、前記（Ａ）成分のゴム成分 1 0 0 重量部に対し、通常 0.0 5 ～ 5 重量部の範囲で選定される。この量が 0.0 5 重量部未満では弾性率低下の抑制効果が十分に発揮されないおそれがあり、一方、5 重量部を超えるとその量の割には効果の向上がみられず、むしろ経済的に不利となる場合がある。効果及び経済性を考慮すると、この（Ｂ）成分の好ましい配合量は、0. 3 ～ 3 重量部の範囲である。

#### 【 0 0 2 1 】

本発明のゴム組成物においては、通常（Ｃ）成分として、カーボンブラックが配合される。このカーボンブラックは、窒素吸着比表面積（ＢＥＴ）が  $50 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上のものが好ましい。このＢＥＴが  $50 \text{ m}^2 / \text{g}$  未満では十分な耐摩耗性が得られにくい。また、ＢＥＴが大きすぎると発熱性能が低下する原因となる。耐摩耗性及び発熱性能のバランスなどの面から、より好ましいＢＥＴは  $80 \sim 160 \text{ m}^2 / \text{g}$  の範囲である。なお、該ＢＥＴはＡＳＴＭ Ｄ 3 0 3 7 - 8 8 に準拠して測定した値である。

上記カーボンブラックとしては特に制限はなく、従来ゴムの補強用充填材として慣用されているものの中から任意のものを適宜選択して用いることができる。このカーボンブラックの例としては、ＦＥＦ，ＳＲＦ，ＨＡＦ，ＩＳＡＦ，ＳＡＦなどが挙げられるが、これらの中で、耐摩耗性に優れるＨＡＦ，ＩＳＡＦ及びＳＡＦが好適である。

本発明においては、この（Ｃ）成分のカーボンブラックは、前記（Ａ）成分のゴム成分 1 0 0 重量部に対し、通常 2 0 ～ 7 0 重量部の範囲で配合される。この配合量が 2 0 重量部未満では耐摩耗性が十分に発揮されないおそれがあり、7 0 重量部を超えると発熱性能が低下したり、分散不良をもたらし、耐摩耗性などが悪化する原因となる。耐摩耗性、発熱性能及び分散性を考慮すると、このカーボンブラックの配合量は 3 0 ～ 6 0 重量部の範囲が好ましい。

#### 【 0 0 2 2 】

本発明のゴム組成物においては、所望により、さらに（Ｄ）成分としてシリカ



を配合することができる。このシリカは、窒素吸着比表面積（BET）が $160 \sim 260 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲にあり、かつジブチルフタレート吸油量（DBP）が $180 \sim 260$ ミリリットル／ $100 \text{ g}$ の範囲にあるものが好適である。このBETが $160 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満やDBPが $180$ ミリリットル／ $100 \text{ g}$ 未満では耐摩耗性が不十分になるおそれがあり、一方、BETが $260 \text{ m}^2 / \text{g}$ を超えたり、DBPが $260$ ミリリットル／ $100 \text{ g}$ を超えると分散不良を引き起こし、発熱性能及び耐摩耗性が低下する原因となる。

なお、上記BETは、 $300^\circ\text{C}$ で1時間乾燥後、ASTM D4820-93に準拠して測定した値であり、DBPは、ASTM D2414-93に準拠して測定した値である。

#### 【0023】

このシリカとしては、例えば湿式シリカ（含水ケイ酸）、乾式シリカ（無水ケイ酸）、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウムなどが挙げられるが、これらの中で、特に湿式シリカが好適である。

本発明においては、この（D）成分のシリカは、前記（A）成分のゴム成分 $100$ 重量部に対し、通常 $30$ 重量部以下の範囲で配合される。この配合量が $30$ 重量部を超えると発熱性能が低下するおそれがある。好ましいシリカの配合量は $20$ 重量部以下の範囲である。

本発明のゴム組成物は、前記（A）成分のゴム成分、（B）成分のヒドラジド化合物、さらには（C）成分のカーボンブラックや場合により（D）成分のシリカを含有すると共に、通常使用される加硫剤、加硫促進剤、加硫助剤、老化防止剤、軟化剤、その他配合剤を適宜含有することができる。

本発明の重荷重用空気入りタイヤは、前記ゴム組成物をトレッドゴムとして用い、通常の加硫条件に従って加硫成形することにより、製造することができる。

#### 【0024】

##### 【実施例】

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例1～3及び比較例1～5

第1表に示す組成のゴム成分100重量部に対し、2-ヒドロキシ-N'-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-ナフタレン酸ヒドラジド(BMH)を第1表に示す量で加え、さらにカーボンブラック(SAF級)50重量部、ワックス「WMO2」(精工化学社製)1.0重量部、ステアリン酸2.0重量部、老化防止剤6C[N-フェニル-N'-(1,3-ジメチルブチル)-p-フェニレンジアミン]1.3重量部、亜鉛華3.5重量部、加硫促進剤CZ(N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド)1.0重量部及び硫黄1.2重量部を配合し、ゴム組成物を調製した。このゴム組成物をトレッドゴムとして使用し、145℃で30分間加硫を行った。

加硫ゴムから試験片を取り出し、以下に示す方法に従い、発熱性能及び抗破壊性を求めると共に、タイヤについて、以下に示す方法に従い耐摩耗性を評価した。

#### 【0025】

##### (1) 発熱性能

東洋精機製作所製の粘弾性スペクトロメーターを用い、幅5mmの試料片について、歪±2%、周波数52Hz、温度100℃の条件で $E'(\tan \delta)$ を測定し、比較例1のものを100とし、指数値で示した。数値が大きいほど良好である。

##### (2) 抗破壊性

10×10×200mmのブロックについて、剥離強力を測定し、比較例1のものを100とし、指数値で示した。数値が大きいほど良好である。

##### (3) 耐摩耗性

ランボーン式摩耗試験機により、室温で4.5kg荷重における50%のスリップ時の摩耗量を測定し、摩耗量の逆数を、比較例1を100とし、指数値で示した。数値が大きいほど良好である。

#### 【0026】

【表 1】

第 1 表 - 1

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
ゴム成分 (重量部)	天然ゴム	80	60	50	100
	E-SBR <sup>1)</sup>	—	—	—	—
	S-SBR <sup>2)</sup>	20	40	20	—
	BR <sup>3)</sup>	—	—	30	—
BMH (重量部)		1.0	1.0	1.0	—
発熱性能 (指数)		110	121	123	100
抗破壊性 (指数)		119	113	111	100
耐摩耗性 (指数)		110	113	121	100

【0027】

【表 2】

第 1 表 - 2

		比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
ゴム成分 (重量部)	天然ゴム	80	80	60	60
	E-SBR <sup>1)</sup>	20	—	40	—
	S-SBR <sup>2)</sup>	—	20	—	40
	BR <sup>3)</sup>	—	—	—	—
BMH (重量部)		—	—	—	—
発熱性能 (指数)		94	100	87	110
抗破壊性 (指数)		105	106	112	101
耐摩耗性 (指数)		107	107	110	110

(注)

1) E-SBR: ジェイ・エス・アール (株) 製、乳化重合 SBR、商標「JSR #1500」

2) S-SBR: ファイアストーンケミカル社製、Sn 変性溶液重合 SBR、商標

「FSケミカルHX765」

3) BR: 宇部興産(株)製、ポリブタジエンゴム、商標「150L」

4) BMH: 2-ヒドロキシ-N'-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-ナフタレン酸ヒドラジド

第1表から分かるように、Sn変性溶液重合SBRとヒドラジド化合物BMHを含む本発明のゴム組成物は、発熱性能、抗破壊性及び耐摩耗性の物性バランスに優れている。

【0028】

【発明の効果】

本発明のゴム組成物は、耐摩耗性、抗破壊性及び発熱性能が高いレベルでバランスしており、特に重荷重用空気入りタイヤのトレッドゴムなどとして好適に用いられる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐摩耗性、抗破壊性及び発熱性能を向上させてなる、特に重荷重用空気入りタイヤのトレッドゴムなどとして好適なゴム組成物、及び該組成物をトレッドゴムとして用いてなる重荷重用空気入りタイヤを提供すること。

【解決手段】 (A) (イ) 溶液重合により得られ、かつ分子鎖の少なくとも一方の末端にスズ原子が導入された変性スチレン-ブタジエン共重合体ゴム 15～55 重量%と、(ロ) 天然ゴム及び／又はイソプレン合成ゴム 45～85 重量%と、(ハ) 他の共役ジエン系ゴム 0～40 重量%とからなるゴム成分、及び (B) ヒドラジド化合物を含むゴム組成物、並びに該組成物をトレッドゴムとして用いてなる重荷重用空気入りタイヤである。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005278]

1. 変更年月日	1990年 8月27日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都中央区京橋1丁目10番1号
氏 名	株式会社ブリヂストン